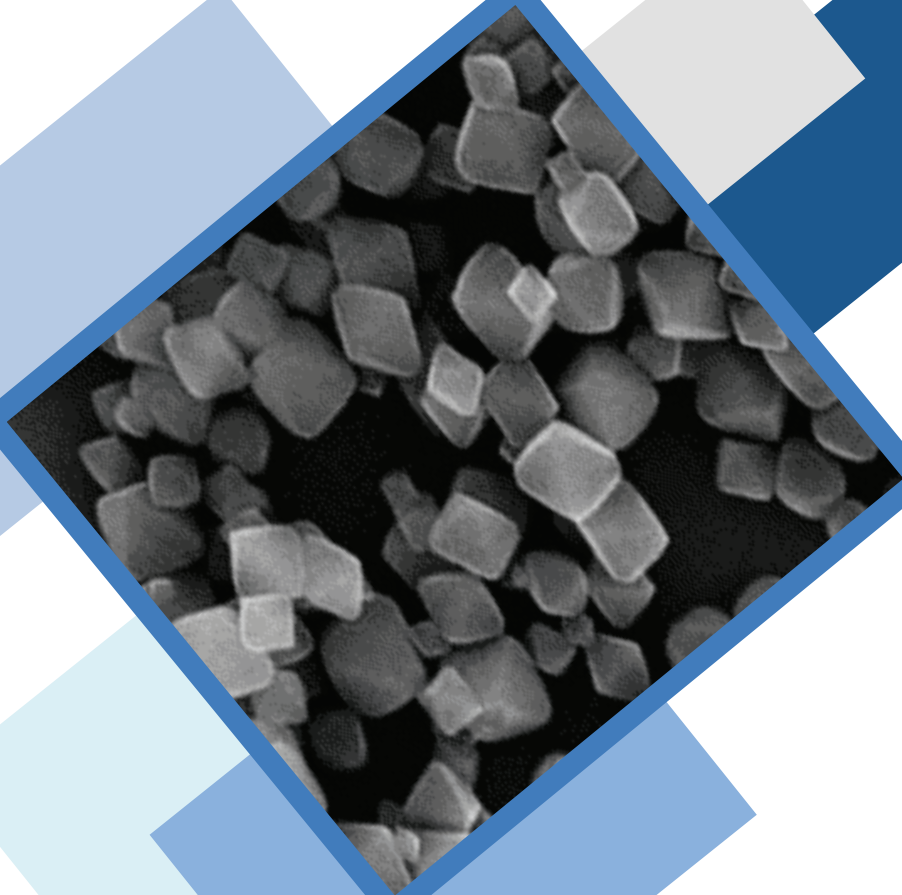


ESTUDIO DE LA ADSORCIÓN DE COLORANTES Y METALES PESADOS DE MATRICES METAL-ORGÁNICAS (MOFs)



SHEILA POSTIGO NSENG

Trabajo Fin de Grado

Grado en Ciencias Ambientales

Curso 2022/2023

Tutores: Sonia Pérez Yáñez y Arkaitz Fidalgo Marijuan

ÍNDICE

1. INTRODUCCIÓN	1
2. OBJETIVOS	4
3. METODOLOGÍA	5
4. DESARROLLO	7
4.1. Síntesis del MOF UiO-66-NH ₂	7
4.2. Síntesis de la membrana de quitina con el MOF UiO-66-NH ₂ (Quitina@10%UiO-66-NH ₂).....	7
4.3. Descripción estructural del UiO-66-NH ₂	8
4.4. Descripción de los colorantes y metales pesados seleccionados.....	9
4.5. Caracterización	10
4.5.1. Espectroscopía Infrarroja por Transformada de Fourier (FTIR)	10
4.5.2. Análisis termogravimétrico (TGA).....	10
4.5.3. Difracción de rayos X (XRD).....	11
4.5.4. Microscopía electrónica de barrido (SEM)	11
4.6. Resultados y discusión	11
4.6.1. Caracterización	11
4.6.2. Pruebas de adsorción con colorantes y metales pesados	15
5. CONCLUSIONES.....	19
6. BIBLIOGRAFÍA	20

RESUMEN

La contaminación ambiental es un problema de gran importancia a nivel mundial, siendo el agua uno de los recursos más afectados, debido al vertido de contaminantes, tanto orgánicos como inorgánicos, por parte de los seres humanos. En el ámbito de remediación de aguas, los materiales adsorbentes han sido investigados desde hace décadas, sin embargo, muchos de ellos no han resultado ser eficientes. Los materiales metal-orgánicos (MOFs) presentan características estructurales de gran interés, con altas capacidades de adsorción y una amplia flexibilidad estructural, lo que convierte a estos materiales en candidatos para la adsorción de contaminantes. Sin embargo, su naturaleza pulverulenta hace que sean difíciles de manipular y dificulta su recuperación tras los procesos de descontaminación. Es por ello, que durante los últimos años se está estudiando su incorporación en membranas poliméricas.

En el presente trabajo se estudiará la adsorción de colorantes (rodamina 6G, azul de metileno y naranja de metilo) y metales pesados (arsénico y cromo) en el MOF UiO-66-NH₂, de fórmula $[Zr_6(\mu_3-O)_4(\mu_3-OH)_4(\mu_4-2\text{-aminotereftalato})_6]_n$, y en el MOF incorporado en una membrana de quitina, y se compararán los datos con la membrana control.

ABREVIATURAS

ADN: Ácido desoxirribonucleico

AM: Azul de metileno

CSD: *Cambridge Structural Database*

DMF: N,N-dimetilformamida

DPC: Difenilcarbazida

EPA: Agencia de Protección Ambiental

FTIR: *Fourier Transform Infrared spectroscopy*

ICP-MS: *Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry*

MOF-5: *Metal-organic framework-5*, $[Zn_4(\mu_4-O)(\mu_4\text{-tereftalato})_3]_n$

MOF-74: *Metal-organic framework-74*, $[M^{II}_2(\mu_6\text{-2,5-dihidroxitereftalato})(H_2O)_2]_n$

MIL-100: *Matériaux de l'Institut Lavoisier-100*, $[M^{III}_3(\mu_3-O)(\mu_6\text{-trimesato})_2(H_2O)_2X]_n$

MOFs: *metal-organic frameworks*

NM: Naranja de metilo

ODS: Objetivos de Desarrollo Sostenible

R6G: Rodamina 6G

SEM: *Scanning Electronic Microscopy*

TGA: Análisis termogravimétrico

UiO-66: *Universitetet i Oslo*, $[Zr_6(\mu_3-OH)_4(\mu_3-O)_4(\mu_4\text{-tereftalato})_6]_n$

UNESCO: Organización de las Naciones Unidas para la Educación, la Ciencia y la Cultura

UV: Ultravioleta

XRD: Difracción de rayos X

1. INTRODUCCIÓN

La contaminación ambiental es uno de los problemas más graves a nivel mundial. La industrialización, la urbanización descontrolada, el crecimiento demográfico, el uso de combustibles fósiles y la ausencia de legislación eficaz que haga frente a estos problemas, son algunas de las causas que han provocado la situación actual (Fuller *et al.*, 2022). La contaminación ha desencadenado una larga lista de consecuencias, tales como la intensificación del efecto invernadero, la pérdida de suelos fértiles, cambios en las comunidades biológicas o el aumento de la tasa de erosión del suelo, entre otras muchas (Appannagari, 2017), lo que ha llevado a una degradación general del medio ambiente. Además, se han de sumar los efectos en la salud humana, ya que se trata de un factor de riesgo, causante de muertes prematuras (Fuller *et al.*, 2022), problemas respiratorios y de reproducción, defectos en los nacimientos de niños, enfermedades cardiovasculares, cáncer, etc. (Landrigan y Fuller, 2015; Vallejo *et al.*, 2022).

Las masas de agua son uno de los mayores receptores de los contaminantes emitidos por los seres humanos (Soledad Rodriguez, 2009), siendo el agua un recurso natural fundamental para el desarrollo de la vida, responsable de sostener tanto la vida terrestre, como la acuática. Además de mantener los ecosistemas, también proporciona múltiples servicios a los humanos, como el suministro de agua para el consumo, la agricultura y diversas actividades económicas. Tal es su importancia, que, dentro de los 17 objetivos de desarrollo sostenible (ODS), en el sexto se establece el derecho a garantizar su disponibilidad, a una gestión sostenible y su saneamiento. Entre las metas establecidas para cumplir el objetivo se contempla mejorar la calidad del agua reduciendo la contaminación, eliminando el vertido y minimizando la emisión de productos químicos y materiales peligrosos (Programa Mundial de la UNESCO de Evaluación de los Recursos Hídricos, 2020). Los contaminantes en el agua han causado graves consecuencias como la aparición de múltiples enfermedades, la muerte de organismos o la perturbación del equilibrio ecológico de los ecosistemas acuáticos (Appannagari, 2017). Los principales contaminantes que afectan al agua son los residuos industriales, en los que se incluyen los hidrocarburos, metales, compuestos organometálicos, compuestos inorgánicos, nutrientes y radionucleidos (Soledad Rodriguez, 2009). En este aspecto, hoy en día también se habla de contaminantes emergentes como por ejemplo los productos farmacéuticos y de cuidado personal o los pesticidas, muchos de ellos reconocidos

como compuestos disruptores endocrinos que tienen efectos nocivos sobre los sistemas endocrinos (Kumar *et al.*, 2022).

Los colorantes son contaminantes orgánicos utilizados ampliamente en la industria textil, farmacéutica, papelera y curtidora. La mayor parte de los colorantes provienen de la industria textil, y se estima que entre el 10% y 25% de los tintes utilizados en los procesos se pierden, los cuales, son desechados directamente a los efluentes de agua. Su alto contenido en productos químicos tóxicos, su complejidad estructural (principalmente aromática) que impide que sean biodegradables, su estabilidad fotolítica y su bioacumulación, permiten que permanezcan largos periodos de tiempo en el medio ambiente (Carmen y Daniela, 2012; Saini, 2017), provocando múltiples daños en los ecosistemas acuáticos, ya que impiden la penetración de la luz y disminuyen la actividad fotosintética de los microorganismos (Najafi *et al.*, 2022).

En cuanto a los contaminantes inorgánicos, los metales pesados provenientes de los centros urbanos, las industrias, las minas, las obras viales, los coches o los productos utilizados en la agricultura, como pesticidas, fertilizantes o insecticidas, son depositados en las masas de agua mediante escorrentía, lixiviación, filtración u otros procesos de transporte. Estos contaminantes no son biodegradables, y no se pueden descomponer, por lo que, si son ingeridos por los organismos, se bioacumulan en las cadenas tróficas, llegando hasta los humanos. Además, se ha observado que los metales pesados producen especies reactivas de oxígeno y nitrógeno, pudiendo provocar daños en las proteínas y el ADN (Duruibe *et al.*, 2007; Briffa *et al.*, 2020).

Dada la problemática que ha ocasionado la contaminación, ha surgido la necesidad de desarrollar técnicas para su remediación. En el campo de la remediación de aguas contaminadas, a lo largo de los años se han desarrollado varios métodos, como el tratamiento químico, la incineración, la biodegradación o la adsorción (Lv *et al.*, 2019). Algunos de estos, aunque eficaces, pueden resultar costosos, ya sea porque involucran múltiples procesos de varios pasos, por precisar de adsorbentes intermediarios o por presentar grandes obstáculos cinéticos (Zhang *et al.*, 2022). La adsorción es una técnica que destaca frente al resto, debido a su bajo coste y alta eficiencia (Llamas *et al.*, 2015). Históricamente se han investigado materiales adsorbentes, como las zeolitas, el carbón activado, las arcillas o los silicatos, para aplicaciones de almacenamiento, separación de gases, intercambio iónico, catálisis, etc. (Gándara, 2012; Lv *et al.*, 2019). Sin embargo, muchos de ellos han presentado múltiples defectos, resultando en métodos muy costosos que no favorecen la producción a gran escala, además de estar limitados por su poca flexibilidad y el tamaño de poro (Tchinsa *et al.*, 2021; Zhang *et al.*, 2022). En este sentido, en la década de los 90 cobraron interés un nuevo tipo de

materiales, cuando Yaghi *et al.* (1995) presentaron los materiales metal-orgánicos (MOFs, de sus siglas en inglés *metal-organic frameworks*), una nueva clase de materiales híbridos (Tchinsa *et al.*, 2021).

Los MOFs son materiales sólidos porosos compuestos por iones o clústeres metálicos que se coordinan con ligandos orgánicos formando estructuras cristalinas bi- o tridimensionales (Sorribas y Téllez, 2016; Villegas, 2021). Aunque actualmente se han conseguido sintetizar más de 100.000 MOFs diferentes, algunos de ellos como son el MOF-5, MOF-74, MIL-100 o UiO-66 han sido ampliamente utilizados en diferentes aplicaciones e incluso en procesos de remediación de aguas residuales (Tchinsa *et al.*, 2021). A modo de ejemplo la Figura 1a muestra las unidades estructurales del MOF-5 junto con una representación del hueco formado al unir los nodos inorgánicos con los ligandos benceno-1,4-dicarboxilato (tereftalato). Asimismo, en la Figura 1b se muestra la estructura tridimensional del UiO-66, donde los nodos inorgánicos constituidos por clústeres de circonio se unen mediante el mismo ligando citado anteriormente. Estos materiales se han investigado para múltiples fines ambientales como la remediación de contaminantes orgánicos, la captura de gases tóxicos, la detección de metales pesados, la separación de gases, el almacenamiento de agua o la purificación de aire (Qian *et al.*, 2022). Respecto a su estructura, presentan una amplia flexibilidad, con múltiples posibilidades de diseño. Esto se debe a que se pueden introducir diferentes grupos funcionales, modificando así las propiedades estructurales del MOF y su afinidad por ciertos adsorbatos. Además de su flexibilidad, en general, también presentan estabilidad ante la hidrólisis, baja densidad, elevada porosidad, un rango de adsorción más amplio que los materiales porosos tradicionales, un área superficial extremadamente alta y un tamaño de poro modificable. Estas son algunas de las características que hacen a los MOFs tan prometedores en cuanto a la remediación ambiental (Sorribas y Téllez, 2016; Zhang *et al.*, 2022).

Sin embargo, una de sus grandes desventajas es su procesabilidad, ya que tras sintetizar un MOF se obtiene una sustancia en forma de polvo, el cual es difícil de manipular, debido a su reducido tamaño de partícula. Además, este hecho dificulta la recuperación de los materiales tras los procesos de descontaminación. Todo esto limita su aplicabilidad, por lo que en muchas ocasiones es necesario su procesamiento posterior. Por ello, normalmente el MOF debe ser procesado o incorporado en una matriz antes de su utilización (Grancha, 2022). En concreto, las membranas compuestas por polímeros tanto de origen sintético, como natural son baratas y, eficaces además de permitir la regeneración del material tras su utilización, por lo que la incorporación de MOFs en esas está empleándose en los últimos tiempos con gran éxito (Yuan & Zhu, 2020; Sirajudheen *et al.*, 2021).

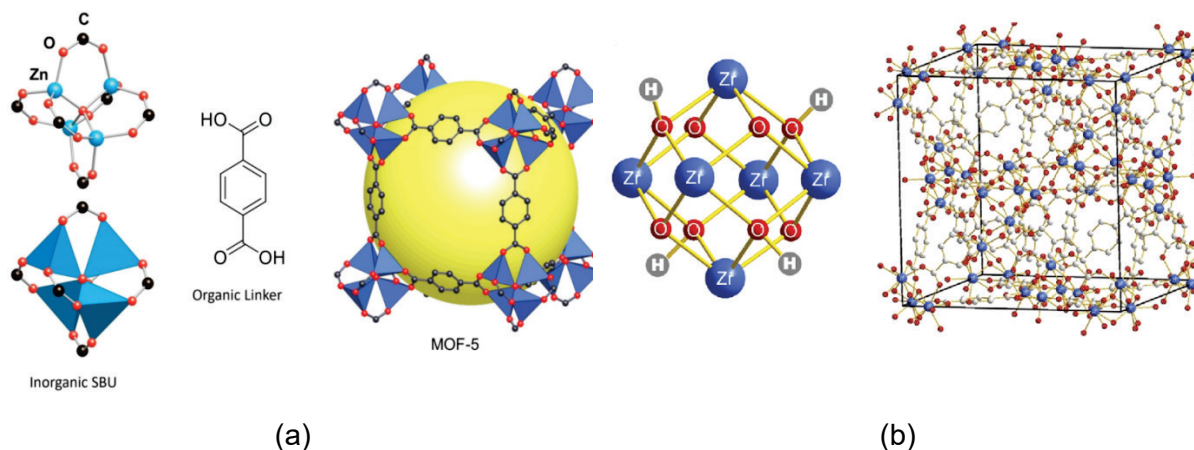


Figura 1. (a) Unidades básicas que forman la red del MOF-5 junto con una representación del hueco generado (esfera amarilla). (b) Estructura tridimensional del UiO-66 junto con el clúster metálico que lo conforma. Figuras tomadas de “Almacenamiento de H₂ en materiales MOF” (p.93), por García *et al.*, 2021, *Energía y Sostenibilidad*; “Metal–Organic Frameworks (MOFs)-boosted filtration membrane technology for water sustainability” (p.2), por Gu *et al.*, 2020, *APL Materials*.

2. OBJETIVOS

Teniendo en cuenta la problemática ambiental de la contaminación de aguas y la posible aplicación de los MOFs en este campo, este trabajo plantea los siguientes objetivos.

- Sintetizar un MOF para estudiar su capacidad de adsorción ante diferentes contaminantes.

En este sentido el MOF seleccionado ha sido el UiO-66-NH₂ por ser un MOF cuya síntesis está previamente descrita y optimizada, además de poseer un área superficial específica alta. Tras sintetizar este MOF se procederá a su caracterización química y estructural.

En cuanto a los contaminantes se estudiarán dos tipos diferentes: colorantes y metales pesados. En particular, los colorantes utilizados serán azul de metileno (AM), naranja de metilo (NM) y rodamina 6G (R6G). Los metales pesados a analizar serán Cr(VI), As(III) y As(V).

- Estudiar la inserción del MOF en una membrana polimérica.

Para ello se hará uso de una membrana basada en un polímero natural, como es la quitina, preparada en el laboratorio del grupo de investigación BIOMAT-biopolymeric materials

(UPV/EHU) en la cual se ha incorporado un 10% de MOF. Se realizará la caracterización de la membrana y de la membrana con MOF, con fines comparativos.

- Comparar la capacidad de adsorción del MOF incorporado en la membrana polimérica frente a la membrana sin MOF y el MOF de partida.

3. METODOLOGÍA

Para el estudio del funcionamiento del MOF UiO-66-NH₂ se sintetizó el material mediante el método solvotermal. Éste se incorporó en una membrana de quitina compuesta en un 10% por el MOF. Posteriormente, se realizó la caracterización de los tres materiales, es decir, de la membrana con MOF, de la membrana control (sin MOF incorporado) y del MOF solo, mediante espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier (FTIR, por sus siglas en inglés *Fourier Transform Infrared spectroscopy*), análisis termogravimétrico (TGA, de sus siglas en inglés *Thermogravimetric analysis*), difracción de rayos X (XRD, de sus siglas en inglés *X-ray diffraction*) y microscopía electrónica de barrido (SEM, de sus siglas en inglés *Scanning Electron Microscopy*). Las pruebas de adsorción se realizaron en estático, seleccionando seis contaminantes, tres colorantes: AM, NM y R6G, y tres contaminantes inorgánicos: As(III), As(V) y Cr(VI). Se prepararon disoluciones de 10 ppm, en un volumen de 10 mL, se introdujeron 50 mg de membrana para las pruebas con la membrana control y la membrana con MOF y 5 mg para las pruebas con el MOF solo. Los tiempos de toma fueron de 5, 15, 30, 45, 60 y 120 minutos.

Las muestras con As(III) y As(V) se midieron por espectrometría de masas con plasma acoplado inductivamente (ICP-MS, de sus siglas en inglés *Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry*). Para ello, se cogieron 0,2 mL de la disolución de 10 ppm y se enrasó con agua destilada hasta los 5 mL. Posteriormente, se añadieron 150 µL de ácido nítrico (HNO₃). Para poder medir las muestras de Cr(VI) se realizó el método colorimétrico, preparando una disolución del 10% v/v de ácido sulfúrico (H₂SO₄), enrasando hasta 100 mL con agua destilada, y otra disolución de 25 mg de difenilcarbazida (DPC) en 5 mL de acetona. Se cogió 0,1 mL de la disolución de 10 ppm, y se añadieron 100 µL de la disolución de H₂SO₄ y 100 µL de la de DPC, previamente preparadas. Las muestras de los tres colorantes se midieron por ultravioleta (UV).

Con las medidas obtenidas mediante UV e ICP-MS se determinó la concentración de contaminantes de las disoluciones mediante la relación que establece la Ley de Beer-Lambert (Ecuación 1):

$$A = \varepsilon bc \quad (1)$$

donde A es la absorbancia, ε es la absorptividad molar de las especies absorbentes, b es la longitud del recorrido y c es la concentración de las especies absorbentes. Una vez obtenidos los valores de concentración se determinó la capacidad de adsorción (Ecuación 2) mediante la siguiente fórmula:

$$Q_e = \frac{(C_0 - C_f) V}{m} \quad (2)$$

donde Q_e (mg g^{-1}) es la capacidad de adsorción, C_0 es la concentración inicial del contaminante en disolución (mg L^{-1}), C_f es la concentración final del contaminante en disolución (mg L^{-1}), V (L) es el volumen de disolución utilizado y m (g) es la masa del adsorbente (Amayuelas *et al.*, 2016). El valor de la masa de adsorbente utilizado ha sido 5×10^{-3} g en el caso del MOF y 50×10^{-3} g en el caso de la membrana. En el caso de la membrana con MOF, el valor de m que se ha utilizado ha sido la masa de MOF empleada, es decir, 5×10^{-3} g, con fines comparativos.

Para el ajuste de las curvas cinéticas de adsorción para los colorantes se empleó el modelo de Bangham (Ecuación 3), basándose en trabajos previamente realizados (Rodríguez *et al.*, 2010; Valverde, 2022), cuyo modelo cinético se define como:

$$q_t = k_t t^{1/m} \quad (3)$$

donde q es la cantidad de adsorbato adsorbido en un tiempo t, $1/m$ representa el orden cinético del sistema y k_t es la constante de velocidad del proceso de adsorción. Las curvas cinéticas de adsorción también se ajustaron empleando el modelo cinético de pseudo-primero orden (Ecuación 4), cuyo modelo cinético se define como:

$$q_t = q_e - e^{-k_1 t} \quad (4)$$

donde q es la cantidad de adsorbato adsorbido a tiempo t, q_e es la capacidad de adsorción en el equilibrio y k_1 es la constante de velocidad del proceso de adsorción. Dicho modelo fue descartado debido a que los otros dos modelos se ajustaron mejor a los resultados obtenidos. Finalmente, para los metales estudiados se empleó el modelo cinético de pseudo-segundo orden (Ecuación 5), que se define como (Gil *et al.*, 2011):

$$q_t = \frac{q_e^2 k_2 t}{1 + q_e k_2 t} \quad (5)$$

donde k_2 es la constante de velocidad de pseudo-segundo orden, q_t es la cantidad de adsorbato adsorbido a tiempo t y q_e es la capacidad de adsorción en el equilibrio.

4. DESARROLLO

4.1. Síntesis del MOF UiO-66-NH₂

El MOF UiO-66-NH₂ se sintetizó mediante el método solvotermal siguiendo el protocolo indicado en trabajos previos (Øien *et al.*, 2014; Shearer *et al.*, 2016). En concreto, inicialmente se preparó una disolución que contenía 30 mL de ácido acético y 220 mL de N,N-dimetilformamida (DMF). Se pesaron 174,5 mg de ZrCl₄ (0,749 mmoles) y se disolvieron en 25 mL de la disolución de ácido acético/DMF. Posteriormente se pesaron 124,5 mg (0,749 mmoles) de ácido 2-aminobenceno-1,4-dicarboxílico (2-aminotereftálico) y se disolvieron en otros 25 mL de la disolución de ácido acético/DMF. Tras mezclar ambas disoluciones bajo agitación en un reactor de vidrio cerrado, se introdujeron en una estufa a 120 °C durante 24 horas. Después, se centrifugaron durante 15 minutos a 6500 revoluciones/min. Tras separar la fase sólida de la líquida se realizaron los lavados del MOF sólido obtenido. El primer lavado se realizó con DMF (40 mL) y, tras ello, se realizaron dos lavados con metanol (2x40 mL). Finalmente, las muestras se dejaron en la estufa durante un día a 80 °C, para eliminar así los restos de disolvente. Por último, se pesó el material y se molió en un mortero de ágata. Este procedimiento se repitió 18 veces para obtener muestra suficiente para la caracterización, su inclusión en la membrana polimérica y las pruebas de adsorción.

4.2. Síntesis de la membrana de quitina con el MOF UiO-66-NH₂ (Quitina@10%UiO-66-NH₂)

La membrana Quitina@10%UiO-66-NH₂ se preparó mediante la técnica *casting*, en la cual se disolvió quitina en una disolución al 1% de ácido acético y se dejó agitar durante 30 minutos. Las nanopartículas del MOF se dispersaron en una disolución acuosa al 10% en peso, mediante un equipo de sonicación durante 3 horas. Posteriormente, se añadió la quitina a la disolución acuosa del MOF y se agitó a una temperatura de 67 °C. Ambas disoluciones se mezclaron a 8000 rpm durante 10 minutos, y las burbujas de aire fueron extraídas por vacío. Finalmente, la mezcla se dejó secar en una placa Petri a temperatura ambiente. Esta

preparación fue realizada por el grupo de investigación BIOMAT-biopolymeric materials (UPV/EHU). Dichas membranas fueron posteriormente caracterizadas y empleadas en las pruebas de adsorción.

4.3. Descripción estructural del UiO-66-NH₂

Pese a la gran cantidad de MOFs descritos hasta la fecha, algunos de ellos suelen tener una baja estabilidad térmica o mecánica, así como en diferentes medios. Esta inestabilidad es consecuencia del carácter reversible de sus enlaces de coordinación, por lo que durante los últimos años se ha realizado un importante esfuerzo para mejorar la estabilidad de los MOFs aumentando la fuerza de los enlaces de coordinación. En este sentido, los MOFs basados en metales del grupo 4, es decir, los MOF basados en Ti, Zr y Hf, son una de las familias de MOFs más atractivas debido a su alta estabilidad química (Yuan *et al.*, 2018). Esta estabilidad de los MOFs basados en metales del grupo 4 se debe al alto estado de oxidación que tienen (es decir, IV frente a los I, II y III habituales que se encuentran en otros MOFs). De hecho, cuando aumenta el estado de oxidación, el catión se vuelve más duro y aumenta la polarización del enlace con el oxígeno del grupo carboxilato, lo que conduce a un enlace más robusto. Esto está en línea con la teoría de ácido/base duro/blando de Pearson, donde los iones M(IV) y los ligandos carboxilato se consideran ácido duro y base dura, respectivamente, lo que lleva a un fuerte enlace de coordinación (Pearson, 1963). Además, una mayor carga del catión conduce a una mayor conectividad entre clústeres metálicos para compensar la carga, lo que como resultado fortalece aún más la estabilidad de la red de coordinación. Como resultado, estos MOF pueden soportar condiciones extremas como pH muy ácido, temperaturas alrededor de 400 °C y diferentes tipos de disolventes.

El MOF seleccionado en este trabajo, UiO-66-NH₂, forma parte de la familia de MOFs de Zr que están siendo ampliamente estudiados durante los últimos años y su estructura fue descrita por primera vez en 2015 (Trickett *et al.*, 2015). Este compuesto está constituido por clústeres hexanucleares de circonio, [Zr₆O₄(OH)₄]¹²⁺, unidos por ligandos 2-aminotereftalato, para dar lugar a la red tridimensional de fórmula [Zr₆(μ₃-O)₄(μ₃-OH)₄(μ₄-2-aminotereftalato)₆]_n como muestra la Figura 2. Cada clúster se une a otros 6 clústeres de su misma capa, y a tres clústeres de una capa superior y otros tres de una capa inferior, para dar lugar a una estructura tipo cúbica centrada en las caras. Cabe destacar que este compuesto forma parte de la familia de compuestos isoreticulares del UiO-66, es decir, compuestos diferentes ya que tienen diferentes ligandos orgánicos pero que tienen la misma red (Cavka *et al.*, 2008).

Respecto a los metales pesados, el arsénico es uno de los metaloides más tóxicos presentes en el medio ambiente. Su presencia en la naturaleza está muy extendida, debido a su facilidad para dispersarse. Las principales fuentes de contaminación de arsénico son la minería, la quema de carbón, y la fundición de metales industriales. Se trata de un contaminante que puede bioacumularse en las cadenas tróficas, además, se ha observado que la exposición a especies inorgánicas de arsénico puede provocar cáncer y diabetes. De ahí que ocupe el primer lugar en la lista de productos contaminantes de agua de la Agencia de Protección Ambiental (EPA). Normalmente, el arsénico suele encontrarse en aguas naturales en su forma trivalente (H_3AsO_3 , AsO_3^{3-}) y pentavalente (H_2AsO_4^- , HAsO_4^{2-} y AsO_4^{3-}), donde el arsenito es 10 veces más tóxico que el arsenato, y 70 veces más tóxico que las especies metiladas (Montoya *et al.*, 2015). En cuanto al Cr(VI), es la forma tóxica del metal cromo y ejerce un papel fundamental en los procesos industriales, como el revestimiento de superficies, fabricación y soldadura de acero inoxidable, en pigmentos y colorantes, etc. Se trata de una materia prima de gran interés económico, que causa una importante contaminación a nivel mundial. La ingesta de cromo está relacionada con el cáncer de estómago y daños reproductivos (OEHHA, 2016).

4.5. Caracterización

4.5.1. Espectroscopía Infrarroja por Transformada de Fourier (FTIR)

La Espectroscopía Infrarroja por Transformada de Fourier se basa en el principio de que las moléculas absorben la radiación infrarroja del espectro electromagnético, transformándola en vibración molecular. Cada molécula absorbe radiación en una o varias longitudes de onda determinadas, en función de sus enlaces. Este método aporta información acerca de los grupos funcionales que componen el MOF (Giovanni Matías, 2019).

4.5.2. Análisis termogravimétrico (TGA)

El análisis termogravimétrico se basa en la estabilidad estructural de una muestra en función de la temperatura. La muestra es sometida a un programa de temperatura en una atmósfera controlada (Giovanni Matías, 2019). Mediante este análisis se obtiene información acerca de la estabilidad térmica del MOF.

4.5.3. Difracción de rayos X (XRD)

La difracción de rayos X en polvo es una técnica común de caracterización para materiales cristalinos a macro-, micro- y nanoescala. Cada compuesto cristalino presenta un diagrama de difracción único, por lo que este método permite comparar el diagrama de una muestra desconocida con la de una muestra patrón. La difracción de rayos X de la muestra se mide mediante una fuente de rayos X estacionaria y un detector móvil, que escanea la intensidad de la radiación difractada como función del ángulo 2θ entre los haces entrantes y difractados. De este modo, se puede obtener información acerca de la ubicación de los átomos en el cristal (Giovanni Matías, 2019).

4.5.4. Microscopía electrónica de barrido (SEM)

La microscopía electrónica de barrido forma imágenes generando un haz de luz de electrones que ilumina la muestra. Los electrones generados por la interacción con la muestra son recogidos por detectores para crear la imagen. Este método permite obtener información sobre la topografía, la composición y la estructura cristalográfica de la muestra (Ipohorski y Bozzano, 2013).

4.6. Resultados y discusión

4.6.1. Caracterización

Los resultados obtenidos en los espectros FTIR para el UiO-66-NH₂, la membrana control y la membrana de quitina 10% UiO-66-NH₂ se muestran en la Figura 4. Las bandas más características del MOF se pueden observar en diferentes zonas. A bajos números de onda ($\approx 640\text{ cm}^{-1}$, 660 cm^{-1} , 745 cm^{-1} , 770 cm^{-1} y 970 cm^{-1}) aparecen las bandas correspondientes a la vibración de tensión entre los enlaces Zr–O y el C–H aromático. En la zona entre 1250 y 1570 cm^{-1} aparecen las bandas características del ligando 2-aminotereftalato. Así, a $\approx 1250\text{ cm}^{-1}$, 1330 cm^{-1} y 1380 cm^{-1} se muestran las vibraciones correspondientes al enlace C–N de las aminas aromáticas, a $\approx 1430\text{ cm}^{-1}$ y 1570 cm^{-1} las correspondientes al estiramiento asimétrico y simétrico del enlace C–O de los carboxilatos y a $\approx 1510\text{ cm}^{-1}$ se muestra la vibración del enlace C=C del anillo aromático del ligando.

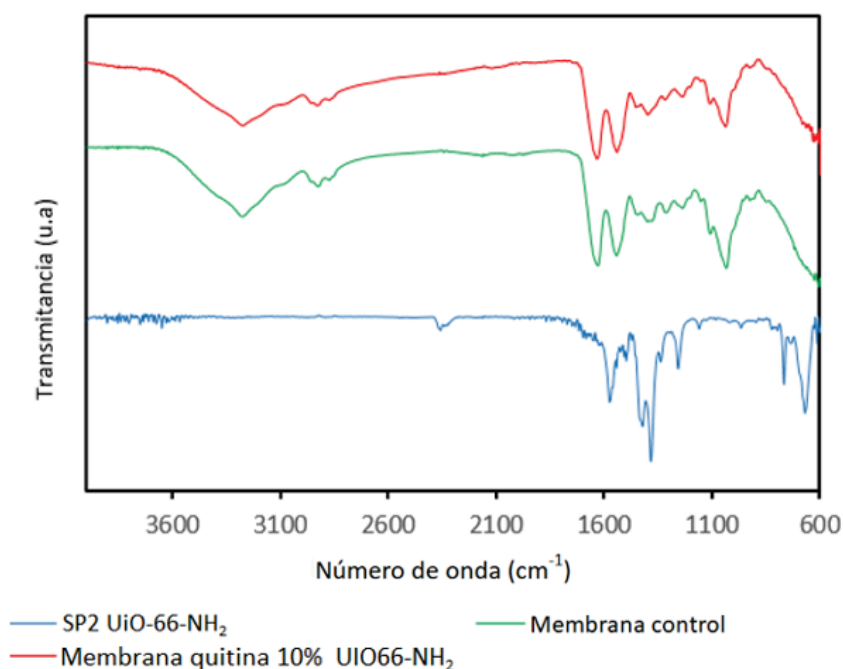


Figura 4. FTIR de las muestras sintetizadas en este trabajo.

Por otra parte, la membrana control y la membrana de quitina 10% UiO-66-NH₂ muestran una banda a $\approx 1041 \text{ cm}^{-1}$ de la vibración de tensión de los enlaces C–N, a $\approx 1235 \text{ cm}^{-1}$ la vibración de tensión de los enlaces C–O y a $\approx 1410 \text{ cm}^{-1}$ la vibración de flexión de los enlaces O–H. A mayores números de onda, se observa la vibración de flexión de los enlaces N–H a $\approx 1550 \text{ cm}^{-1}$, la vibración de tensión de los enlaces C=O a $\approx 1645 \text{ cm}^{-1}$ y la vibración de tensión de los enlaces N–H a $\approx 3300 \text{ cm}^{-1}$. Los patrones de ambas membranas son similares, no hay un desplazamiento de las señales, por lo que la interacción entre el MOF y la membrana no es fuerte. La mayor diferencia entre la membrana y la membrana con MOF se encuentra en la zona entre $1300\text{--}1400 \text{ cm}^{-1}$, donde están las bandas más intensas del MOF, corroborando así la presencia de éste.

Respecto a los resultados obtenidos en el análisis termogravimétrico, que se muestran en la Figura 5, se observa que el UiO-66-NH₂ muestra una pérdida de peso entre los 30 °C y 110 °C , asociada a las moléculas de agua absorbidas del ambiente. Entre los 150 °C y 300 °C se observa otra pérdida considerable de peso debido a las moléculas de hidroxilo y agua liberadas de los clústeres de circonio. A partir de 350 °C se produce la descomposición del entramado metal-orgánico, mediante la calcinación del compuesto, quedando como residuo final a 650 °C ZrO₂. La estabilidad térmica de la membrana de quitina con 10% UiO-66-NH₂ varía levemente en comparación con la membrana control, mostrando una disminución de la masa inicial debido a la descomposición del polímero ($200 \text{ °C} - 475 \text{ °C}$), y a la calcinación de la materia orgánica ($475 \text{ °C} - 540 \text{ °C}$).

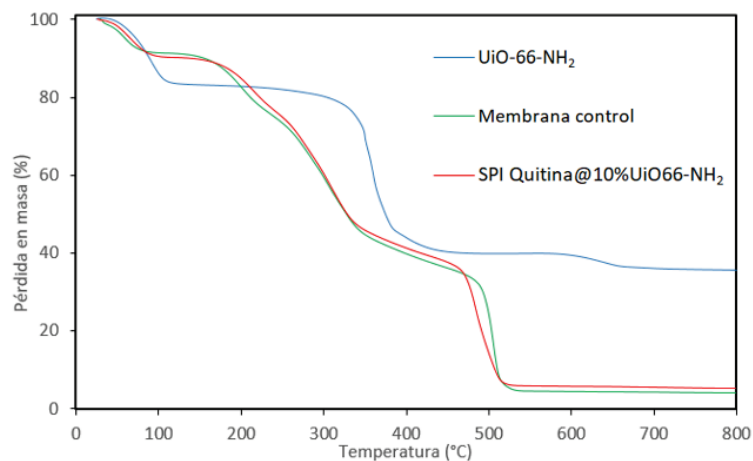


Figura 5. Análisis termogravimétrico de los materiales sintetizados en este trabajo.

En la Figura 6 se han representado los resultados obtenidos del análisis por difracción de rayos X sobre muestra policristalina. Para ello, en primer lugar, se compara el difractograma experimental de la muestra preparada con el simulado que ha sido obtenido de la base de datos cristalográfica CSD (*Cambridge Structural Database*) (Trickett *et al.*, 2015; Groom *et al.*, 2016).

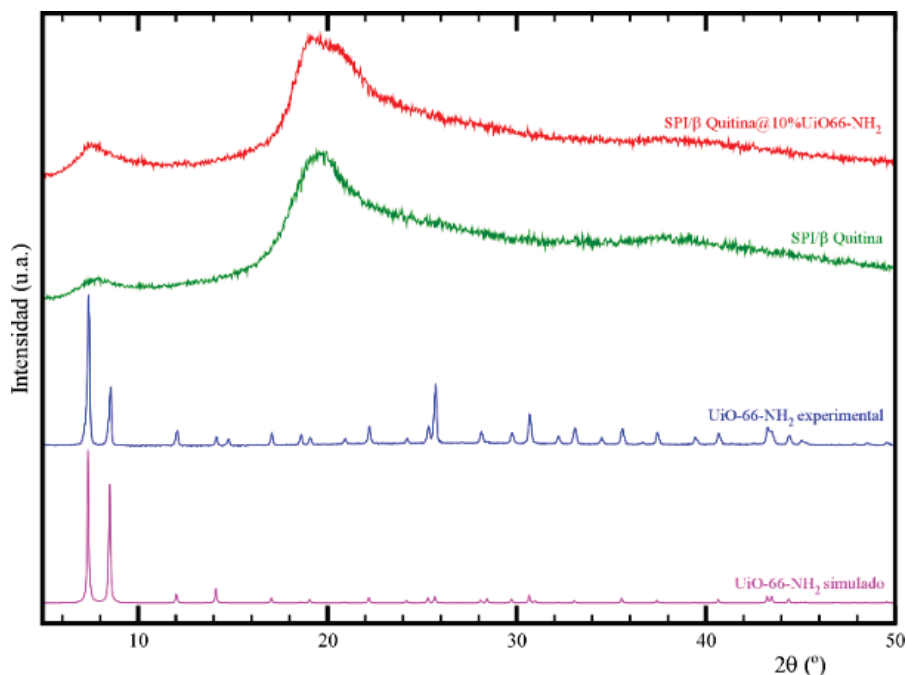


Figura 6. Patrones de difracción de rayos X de las muestras.

Los datos confirman que la estructura metal-orgánica de UiO-66-NH₂ ha sido correctamente sintetizada, ya que los picos característicos del compuesto aparecen a los mismos valores de

2 θ . En la Figura 6 se puede apreciar que los picos más intensos aparecen tanto en el difractograma experimental como en el simulado a $2\theta \sim 7,35^\circ$, $8,45^\circ$ y $25,65^\circ$. El difractograma correspondiente a la membrana control muestra su naturaleza amorfa, como era de esperar. En el caso de la membrana de quitina 10% UiO-66-NH₂ el difractograma es similar al de la membrana control, donde se puede apreciar un ligero ascenso de la giba a bajos ángulos promovido probablemente por la inclusión de los picos más intensos del UiO-66-NH₂ que aparecen en esa zona (rango 2θ de 6° a 10°).

Gracias a las imágenes obtenidas mediante SEM se ha podido evaluar el tamaño y la morfología del compuesto UiO-66-NH₂. Además, se ha estudiado la integración de las nanopartículas del MOF dentro de la membrana de quitina. El UiO-66-NH₂ cristaliza como nanopartículas aisladas con morfología octaédrica de aproximadamente 200 nm de diámetro como se muestra en la Figura 7a-b. Cabe destacar que la preparación del compuesto ha dado lugar a una muestra con partículas homogéneas tanto en forma como en tamaño. Por otro lado, las Figuras 7c-d muestran la superficie y un corte transversal de la membrana de quitina 10% UiO-66-NH₂, respectivamente. En la Figura 7c se pueden diferenciar las partículas de MOF sobre la superficie del polímero.

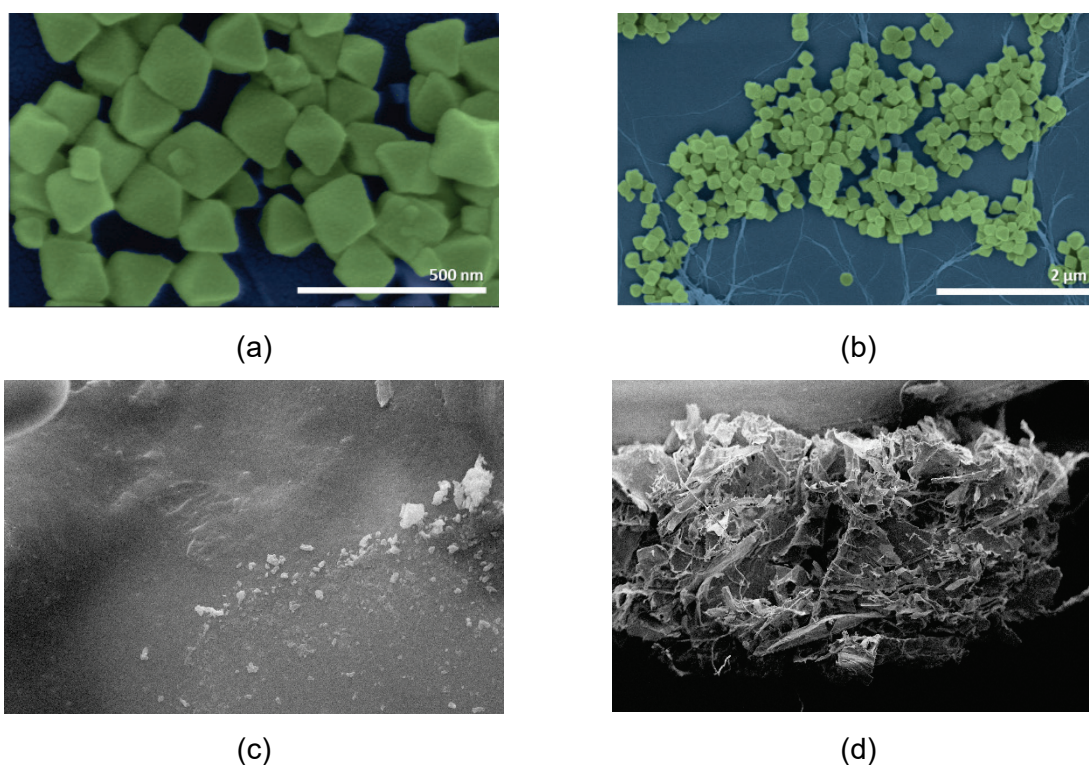


Figura 7. Imágenes SEM de UiO-66-NH₂. (a-b) Nanopartículas UiO-66-NH₂, (c) superficie y (d) corte de la membrana de quitina 10% UiO-66-NH₂.

4.6.2. Pruebas de adsorción con colorantes y metales pesados

Como se ha comentado en el apartado de la metodología, se han realizado pruebas de adsorción de colorantes y metales pesados en el MOF preparado (UiO-66-NH₂), en la membrana polimérica con MOF (quitina 10% UiO-66-NH₂) y en la membrana sin el MOF. En el caso de los colorantes, estas pruebas se realizaron manteniendo el adsorbente en contacto con la disolución de colorante durante 2 horas. A modo de ejemplo, en la Figura 8 se muestran las disoluciones de los tres colorantes empleados en este trabajo, junto con las muestras que contienen la membrana al cabo de 2 horas.

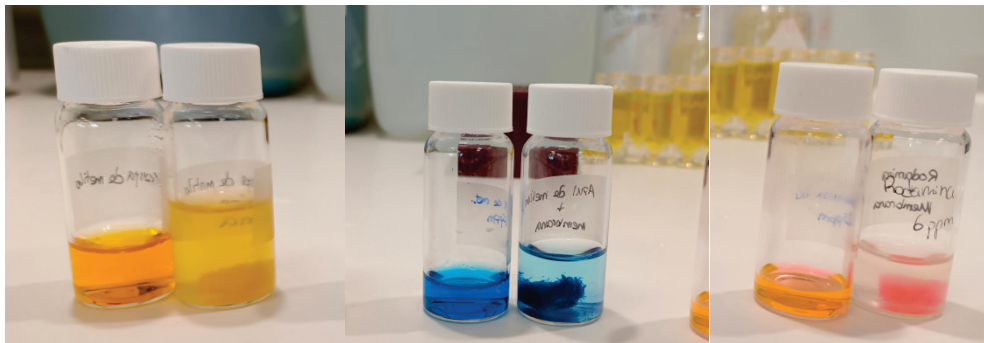


Figura 8. Cambios de color del naranja de metilo, azul de metileno y rodamina 6G, sin membrana a la izquierda y con membrana a la derecha (tras la adsorción).

En los tres casos se observa un cambio en el color de las disoluciones, pasando de intenso a tenue, indicando que se produjo el proceso de adsorción, y que, por lo tanto, queda una menor cantidad de moléculas de colorante en la disolución.

Los resultados obtenidos para la rodamina 6G y el azul de metileno muestran que la membrana con MOF tiene mayor capacidad de adsorción que la membrana control y el MOF solo (Figura 9a-b). En ambos colorantes el MOF presenta una capacidad de adsorción nula. Para el naranja de metilo (Figura 9c), al contrario que el MB y la R6G, es el MOF solo el que muestra mayor capacidad de adsorción, mientras que la membrana con MOF y la membrana control presentan una capacidad de adsorción nula. Debido a la degradación del material adsorbente, a partir de los 60 minutos se produce una alteración en las señales obtenidas. Por ello, para el rango de tiempo medido en los colorantes solo se ha representado hasta los 45 minutos. En todos los casos, se produce una mayor adsorción en los primeros minutos, si bien tras esto el aumento es más progresivo. Cabe destacar que el UiO-66-NH₂ presenta poros de tamaño muy reducidos, dificultando la entrada de moléculas grandes. La R6G y el AM son moléculas de mayor tamaño que el NM, lo que puede estar causando que se obtenga una mayor capacidad de adsorción del MOF para éste último. Otra explicación podría provenir de

la naturaleza de los colorantes, si bien el azul de metileno y la rodamina 6G son colorantes catiónicos y el naranja de metilo es aniónico, lo cual indicaría un mecanismo de adsorción a través de interacciones electrostáticas (Uddin *et al.*, 2021).

En el caso de la adsorción de metales, se procedió de manera semejante, sumergiendo los adsorbentes en disoluciones que contenían As(III), As(V) y Cr(VI) durante 2 horas. Respecto a los resultados de estas pruebas, es el MOF solo el que muestra una mayor capacidad de adsorción. Para el As(III) y el Cr(VI) (Figura 9d-f), la membrana con MOF tiene una capacidad similar a la de MOF solo, aunque más baja, mientras que para el As(V) (Figura 9e) la capacidad de adsorción es muy reducida. Se observa que el MOF muestra una mayor capacidad de adsorción para el As(V), que para el As(III), debido a que el As(V) se estabiliza como arsenato, que tiene carga negativa y suele ocupar las posiciones donde hay un defecto de *linker* en los clústeres. En el caso del As(III), forma especies neutras que son más difíciles de adsorber, como se ha descrito en trabajos previos (Audu *et al.*, 2016). La diferencia en la capacidad de adsorción del MOF entre los colorantes y los metales puede deberse al menor tamaño de los últimos, siendo más fácil que entren en los poros y se produzca una interacción más fuerte.

Además de la capacidad de adsorción, el UiO-66-NH₂ tiene una capacidad fotocatalítica, debido a la presencia de circonio en su estructura, donde se producen electrones, que son aceptados por el Cr(VI), reduciéndose a Cr(III). La reducción del Cr(VI) supone una ventaja, dado que se reduce la solubilidad y la toxicidad del mismo, siendo más fácil de eliminar (Valverde, 2022b). Una prueba de concepto sobre este hecho se realizó dejando las muestras de Cr(VI) durante una semana en presencia de radiación solar y volviendo a analizarlas. Como resultado, la cantidad de Cr(VI) medida en estas muestras era nula. Por ello, en este caso, sería necesario realizar medidas cada menos tiempo, para poder definir el momento en el que la cantidad presente de Cr(VI) ha sido reducida totalmente.

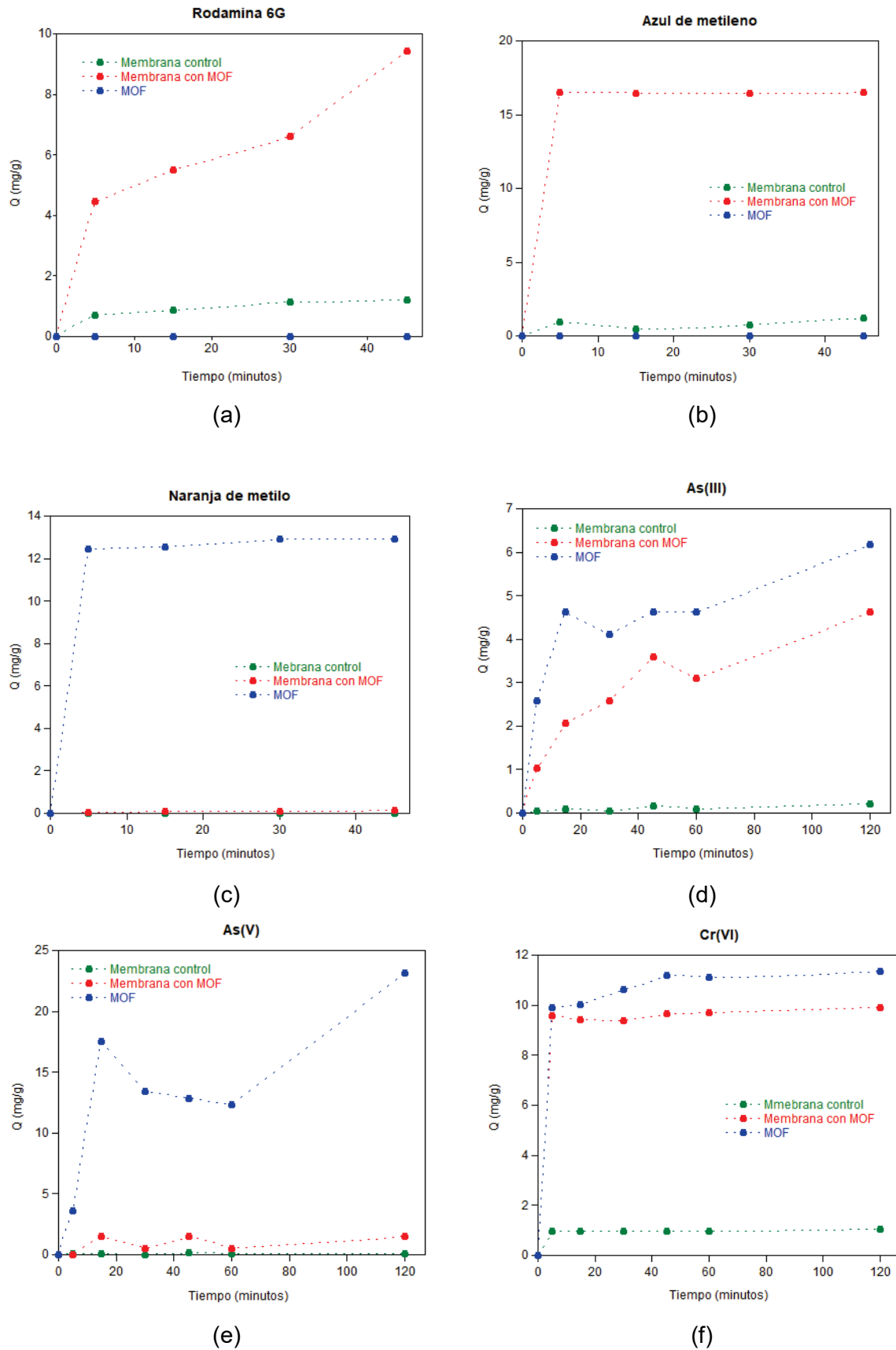


Figura 9. Gráficas de adsorción de colorantes y metales pesados de los materiales preparados en este trabajo.

Para evaluar más a fondo las cinéticas de adsorción, se emplearon los modelos de Bangham, pseudo-primer orden y pseudo-segundo orden para ajustar los datos cinéticos. Los mejores ajustes para los colorantes y los metales pesados se muestran en las Figuras 10 y 11. Los parámetros obtenidos de los ajustes para los tres colorantes muestran que el modelo de Bangham es el que mejor se ajusta a los datos experimentales en todos los casos, mientras que para los metales el modelo que mejor se ajusta es el de pseudo-segundo orden. El modelo de Bangham es característico de sistemas en los que la difusión es la etapa controlante por lo que parece factible que sea este modelo el que gobierne la adsorción de los colorantes. En el caso de las especies de arsénico y cromo, como se ha comentado, el modelo que mejor ajuste da es el de pseudo-segundo orden, el cual implica que la adsorción se da por quimisorción que es mayoritariamente dependiente de la fortaleza de las interacciones adsorbente-adsorbato. Estos hechos están en buen acuerdo con lo descrito sobre la adsorción de estos dos tipos de analitos.

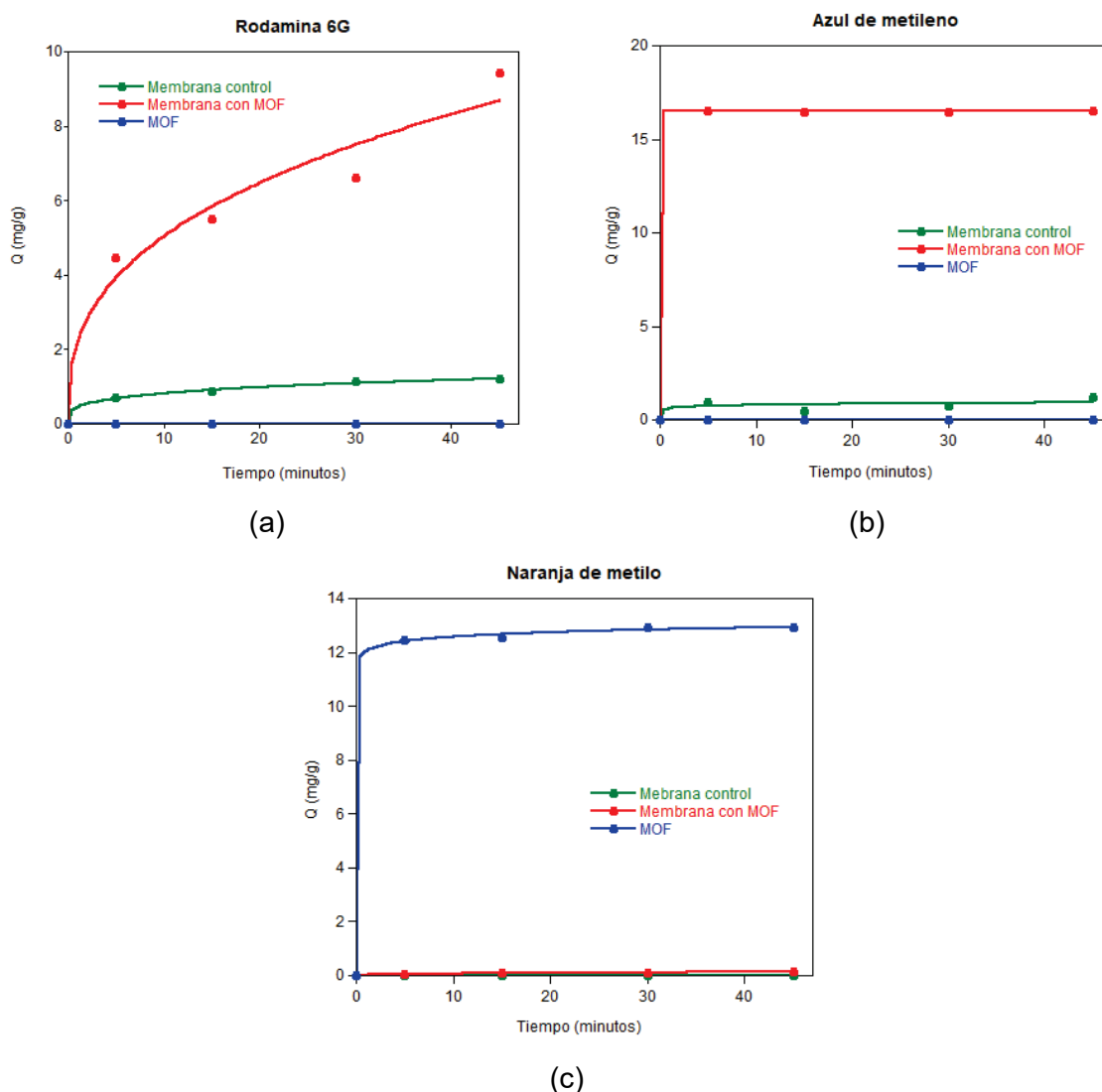


Figura 10. Ajuste de la cinética de adsorción al modelo de Bangham para (a) rodamina 6G, (b) azul de metileno y (c) naranja de metilo.

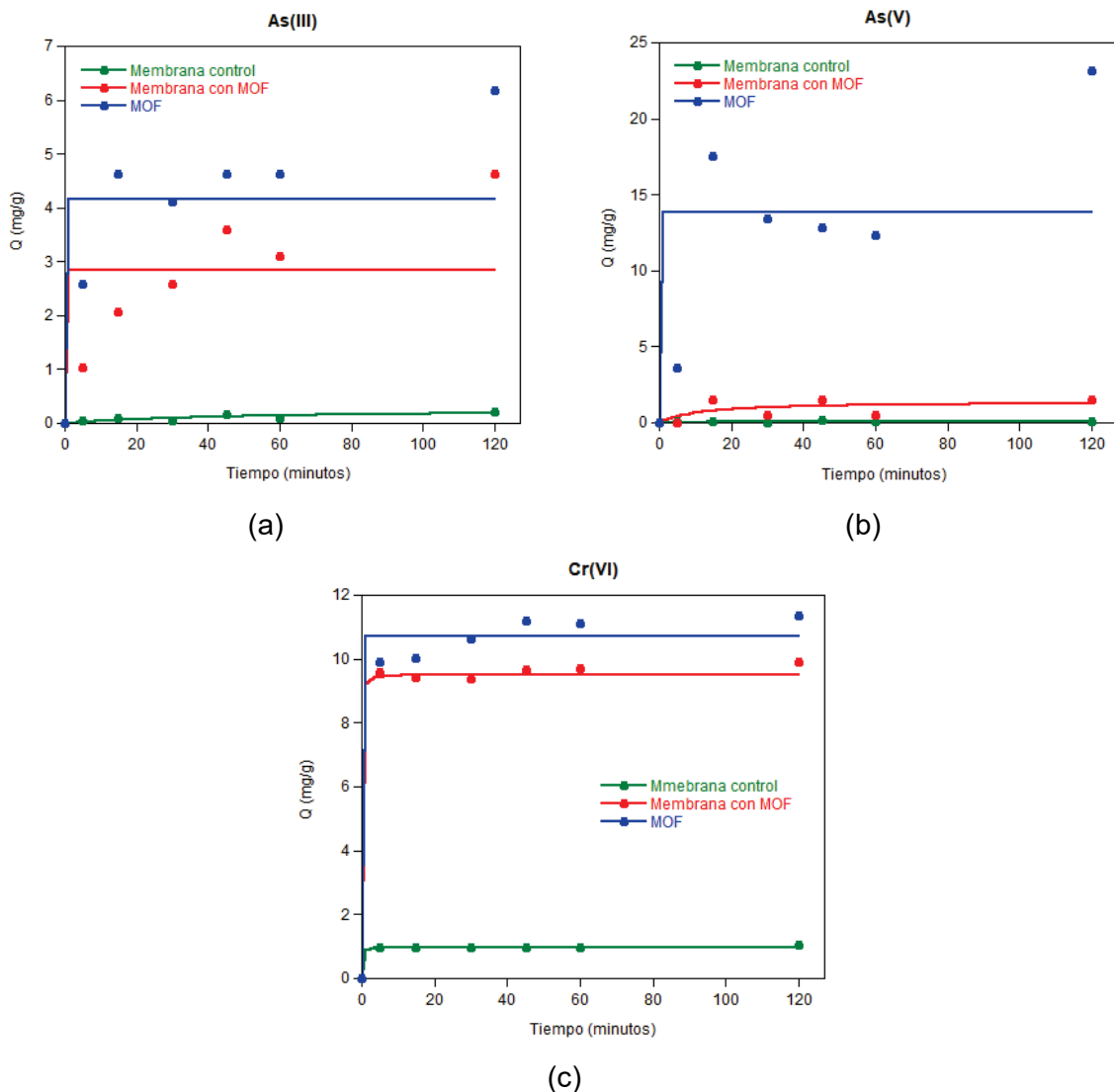


Figura 11. Ajuste de la cinética de adsorción al modelo de pseudo-segundo orden para (a) *As(III)*, (b) *As(V)* y (c) *Cr(VI)*.

5. CONCLUSIONES

La síntesis del MOF UiO-66-NH₂ se realizó correctamente siguiendo los protocolos anteriormente establecidos. La estructura del MOF se pudo comprobar gracias a los métodos de caracterización empleados. El análisis de los datos de espectroscopía infrarroja corroboró la presencia del ligando y de los enlaces Zr-O presentes en el compuesto. Asimismo, los resultados del análisis termogravimétrico mostraron los intervalos de descomposición térmica característicos del MOF. La comparativa de los datos experimentales de difracción de rayos X sobre muestra policristalina con el difractograma simulado UiO-66-NH₂ del confirmó la obtención del MOF. Las imágenes de microscopía electrónica mostraron que se habían

obtenido partículas octaédricas de ~200 nm de manera homogénea. Todo ello confirma que se ha obtenido el compuesto deseado sin impurezas y con un alto grado de cristalinidad, lo cual es necesario para llevar a cabo procesos de adsorción de manera adecuada.

Ha sido posible la incorporación de un 10% de UiO-66-NH₂ en una membrana polimérica de quitina, lo cual aumenta las posibilidades de aplicación del MOF al no encontrarse en su forma pulverulenta habitual. La inserción del MOF en la membrana se ha corroborado por las técnicas anteriormente descritas, si bien su reducida cantidad ha dificultado dicha labor. Es por ello que sería interesante estudiar la incorporación de mayores cantidades del MOF que pudieran ser detectadas de manera más fehaciente, pero sin comprometer la estructura de la membrana.

Tras realizar las pruebas de adsorción de colorantes y metales pesados con el MOF, la membrana con MOF y la membrana control se pueden extraer diferentes conclusiones. La eficacia de la membrana con MOF ha sido significativamente mayor que la del MOF solo, en el caso de los colorantes estudiados, excepto para el naranja de metilo. Mientras que, para los metales, la membrana con MOF ha mostrado una capacidad de adsorción semejante al MOF solo, excepto para el As(V). Se ha observado que la capacidad de adsorción del MOF puede estar relacionada tanto con el tamaño de las moléculas o de su naturaleza electrostática. Además de la adsorción estudiada, se ha podido comprobar la capacidad fotocatalítica del MOF, reduciendo el Cr(VI) a Cr(III). Además, el material adsorbente presentó una degradación en las disoluciones de colorantes a partir de los 45 minutos, lo que plantea que se requiera de un proceso de medición de las disoluciones diferente, en el que las partículas del MOF no produzcan una alteración de las señales obtenidas.

6. BIBLIOGRAFÍA

Amayuelas, E., Fidalgo-Marijuan, A., Bazán, B., Urtiaga, M. K., Barandika, G., y Arriortua, M. I. (2016). Cu^{II}-based metal-organic nanoballs for very rapid adsorption of dyes and iodine. *CrystEngComm*, 18(10), 1709-1712. <https://doi.org/10.1039/c5ce02511g>

Appannagari, R. R. R. (2017). Environmental Pollution Causes and Consequences: A Study. *North Asian International Research Journal of Social Science and Humanities*, 3(8), 151-161. https://www.researchgate.net/publication/323944189_Environmental_Pollution_Causes_and_Consequences_A_Study

Audu, C. O., Nguyen, H. Q., Chang, C. H., Katz, M. B., Mao, L., Farha, O. K., Hupp, J. T., y Nguyen, S. T. (2016). The dual capture of As(V) and As(III) by UiO-66 and analogues. *Chemical Science*, 7(10), 6492-6498. <https://doi.org/10.1039/c6sc00490c>

Briffa, J., Sinagra, E., y Blundell, R. (2020). Heavy metal pollution in the environment and their toxicological effects on humans. *Heliyon*, 6(9), e04691. <https://doi.org/10.1016/j.heliyon.2020.e04691>

Carmen, Z., y Daniela, S. (2012). Textile organic dyes-characteristics, polluting effects and separation/elimination procedures from industrial effluents-a critical overview. En T. Puzyn (Ed.) *Organic pollutants ten years after the Stockholm convention* (pp. 55-86). Intech. <http://www.intechopen.com/books/organic-pollutants-ten-years-after-the-stockholm-convention-environmental-and-analytical-update/textile-organic-dyes-characteristics-polluting-effects-and-separation-elimination-procedures-from-in>

Cavka, J. H., Jakobsen, S., Olsbye, U., Guillou, N., Lamberti, C., Bordiga, S., y Lillerud, K. P. (2008). A new zirconium inorganic building brick forming metal organic frameworks with exceptional stability. *Journal of the American Chemical Society*, 130(42), 13850–13851. <https://doi.org/10.1021/ja8057953>

Duruibe, J. O., Ogwuegbu, M. O. C., y Egwurugwu, J. N. (2007). Heavy metal pollution and human biotoxic effects. *International Journal of physical sciences*, 2(5), 112-118. <https://doi.org/10.5897/IJPS.9000289>

Fuller, R. A., Landrigan, P. J., Balakrishnan, K., Bathan, G., Bose-O'Reilly, S., Brauer, M., Caravanos, J., Chiles, T., Cohen, A., Corra, L., Cropper, M. L., Ferraro, G., Hanna, J. L., Hanrahan, D., Hu, H., Hunter, D. J., Janata, G., Kupka, R., Lanphear, B., . . . Yan, C. (2022). Pollution and health: a progress update. *The Lancet Planetary Health*, 6(6), e535-e547. [https://doi.org/10.1016/s2542-5196\(22\)00090-0](https://doi.org/10.1016/s2542-5196(22)00090-0)

Gándara, F. (2012). Metal-organic frameworks: nuevos materiales con espacios llenos de posibilidades. *Anales de Química*, 108(3), 190-196. <https://dialnet.unirioja.es/descarga/articulo/4042828.pdf>

García, E, Tapiador, J, Aguayo, I, Orcajo, Gisela, Martos, C, Botas, J.A y Calleja, G. (4 de mayo de 2021). Almacenamiento de H₂ en materiales MOF. [Entrada en un blog]. *Energía y Sostenibilidad*. <https://www.madrimasd.org/blogs/energiasalternativas/2021/05/04/134785>

Gil, A., Assis, F., Albeniz, S., y Korili, S. A. (2011). Removal of dyes from wastewaters by adsorption on pillared clays. *Chemical Engineering Journal*, 168(3), 1032-1040. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2011.01.078>

Giovanni Matías, C.P. (2019). Estudio de catalizadores de níquel soportados en UiO-66-NH₂ sobre la actividad de metanación de CO₂ memoria para optar al título de ingeniero civil químico [Trabajo de Grado, Universidad de Chile]. https://repositorio.uchile.cl/bitstream/handle/2250/173982/cfcancino_gp.pdf?sequence=1&isAllowed=y

Grancha, T. (3 de junio de 2022). MOFs o polímeros híbridos ultra-porosos como materiales adsorbentes síntesis y aplicaciones. [Entrada en un blog]. *Ambiente Plástico*. <https://www.ambienteplastico.com/mofs-opolimeroshibridos-ultra-porososcomo-materiales-adsorbentes-sintesis-y-aplicaciones/>

Groom, C. R., Bruno, I. J., Lightfoot, M. P., y Ward, S. C. (2016). The Cambridge Structural Database. *Acta Crystallographica Section B: Structural Science, Crystal Engineering and Materials*, 72(2), 171-179. <https://doi.org/10.1107/s2052520616003954>

Gu, Q., Ng, H. Y., Zhao, D., y Wang, J. (2020). Metal–Organic Frameworks (MOFs)-boosted filtration membrane technology for water sustainability. *APL Materials*, 8(4), 040902. <https://doi.org/10.1063/5.0002905>

Ipohorski, M., y Bozzano, P. B. (2013). Microscopía electrónica de barrido en la caracterización de materiales. *Ciencia e Investigación*, 63(3). <http://aargentinapciencias.org/wp-content/uploads/2018/01/RevistasCel/tomo63-3/5-MICROSCOPIA-ELECTRONICA-DE-BARRIDO-EN-LA-CARACTERIZACION-DE-MATERIALES-cei63-3-2013-5.pdf>

Kumar, R., Qureshi, M., Vishwakarma, D. K., Al-Ansari, N., Kuriqi, A., Elbeltagi, A., y Saraswat, A. (2022). A review on emerging water contaminants and the application of sustainable removal technologies. *Case Studies in Chemical and Environmental Engineering*, 6(100219), 100219. <https://doi.org/10.1016/j.cscee.2022.100219>

Landrigan, P. J., y Fuller, R. A. (2015). Global health and environmental pollution. *International Journal of Public Health*, 60(7), 761-762. <https://doi.org/10.1007/s00038-015-0706-7>

Llamas, L. F., Azuara, A. J., y Rosales, J. M. M. (2015). Adsorción del naranja de metilo en solución acuosa sobre hidróxidos dobles laminares. *Acta Universitaria*, 25(3), 25-34. <https://doi.org/10.15174/au.2015.778>

Lv, S., Liu, J., Wang, Z., Li, V. C., Li, C., Xu, J., y Wang, S. (2019). Recent advances on porous organic frameworks for the adsorptive removal of hazardous materials. *Journal of Environmental Sciences-China*, 80, 169-185. <https://doi.org/10.1016/j.jes.2018.12.010>

Montoya, E. A. R., Pérez, R. L., Escareño, M. P. L., y Balagurusamy, N. (2015). Impacto del arsénico en el ambiente y su transformación por microorganismos. *Terra Latinoamericana*, 33(2), 103-118. <https://www.redalyc.org/pdf/573/57339210001.pdf>

Najafi, M., Abednatanzi, S., Derakhshandeh, P. G., Mollarasouli, F., Ghaedi, M., Behbahani, E. S., y Van Der Voort, P. (2022). Metal-organic and covalent organic frameworks for the remediation of aqueous dye solutions: Adsorptive, catalytic and extractive processes. *Coordination Chemistry Reviews*, 454, 214332. <https://doi.org/10.1016/j.ccr.2021.214332>

OEHHA. (2016). *Efectos del Cromo Hexavalente Sobre la Salud*. <https://oehha.ca.gov/media/downloads/faqs/sphexchromiumairfact111616.pdf>

Øien, S., Wragg, D. S., Reinsch, H., Svelle, S., Bordiga, S., Lamberti, C., y Lillerud, K. P. (2014). Detailed Structure Analysis of Atomic Positions and Defects in Zirconium Metal–Organic Frameworks. *Crystal Growth & Design*, 14(11), 5370-5372. <https://doi.org/10.1021/cg501386j>

Pearson, R. G. (1963). Hard and soft acids and bases. *Journal of the American Chemical Society*, 85(22), 3533–3539. <https://doi.org/10.1021/ja00905a001>

Programa Mundial de la UNESCO de Evaluación de los Recursos Hídricos. (2020). *Informe Mundial de las Naciones Unidas sobre el Desarrollo de los Recursos Hídricos 2020: Agua y Cambio Climático*. UNESCO Publishing. <https://unesdoc.unesco.org/ark:/48223/pf0000373611.locale=es>

Puente, E. (2016). Evaluación de óxido de calcio en la fotodegradación de rodamina 6G empleando luz ultravioleta [Tesis de Licenciatura, Benemérita Universidad Autónoma de Puebla]. <https://hdl.handle.net/20.500.12371/12574>

Qian, Y., Zhang, F., Kang, D. H., y Pang, H. (2022). A Review of Metal–Organic Framework-Based Compounds for Environmental Applications. *Energy & environmental materials*. <https://doi.org/10.1002/eem2.12414>

Ramos, F.S, y Blanco, B.A. (2017). Decoloración y degradación de azul de metileno presente en agua. [Trabajo de Grado, Universidad Libre de Colombia]. <https://repository.unilibre.edu.co/bitstream/handle/10901/11182/TRABAJO%20DE%20GRAD>

[O_Fernando%20Ramos%20y%20Brayan%20Banco_CorreccionesJunio.pdf?sequence=1&isAllowed=y](#)

Rodríguez, A., Ovejero, G., Mestanza, M., & García, J. A. (2010). Removal of Dyes from Wastewaters by Adsorption on Sepiolite and Pansil. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 49(7), 3207-3216. <https://doi.org/10.1021/ie9017435>

Saini, R. D. (2017). Textile organic dyes: polluting effects and elimination methods from textile waste water. *International Journal of Chemical Engineering Research*, 9(1), 121-136. http://www.ripublication.com/ijcher17/ijcherv9n1_10.pdf

Shearer, G. C., Chavan, S., Bordiga, S., Svelle, S., Olsbye, U., y Lillerud, K. P. (2016). Defect Engineering: Tuning the Porosity and Composition of the Metal–Organic Framework UiO-66 via Modulated Synthesis. *Chemistry of Materials*, 28(11), 3749-3761. <https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.6b00602>

Sirajudheen, P., Poovathumkuzhi, N. C., Vigneshwaran, S., Chelaveetil, B. M., & Meenakshi, S. (2021). Applications of chitin and chitosan based biomaterials for the adsorptive removal of textile dyes from water — A comprehensive review. *Carbohydrate Polymers*, 273, 118604. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2021.118604>

Soledad Rodriguez, B.E. (2009). *La contaminación ambiental y sus consecuencias Toxicológicas*. Google Books. https://books.google.es/books?hl=es&lr=yid=IO_aAqAAQBAJyoi=fndypg=PA5ydq=consecuencias+de+la+contaminaci%C3%B3nyots=P58F_HPFlysig=fYy4iD5QbS-ND4ODrF5mtRzPAWI#v=onepage&yq=consecuencias%20de%20la%20contaminaci%C3%B3nyf=false

Sorribas, S., y Téllez, C. (2016). MOFs: Propiedades y aplicación en separaciones más eficientes. *Boletín del Grupo Español del Carbón*, (41), 19-22. <https://dialnet.unirioja.es/descarga/articulo/6164949.pdf>

Tchinsa, A., Hossain, F., Wang, T., y Zhou, Y. (2021). Removal of organic pollutants from aqueous solution using metal organic frameworks (MOFs)-based adsorbents: A review. *Chemosphere*, 284, 131393. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2021.131393>

Trickett, C. A., Gagnon, K. J., Lee, S., Gándara, F., Bürgi, H.-B., & Yaghi, O. M. (2015). Definitive molecular level characterization of defects in UiO-66 crystals. *Angewandte Chemie (International Ed. in English)*, 54(38), 11162–11167. <https://doi.org/10.1002/anie.201505461>

Uddin, J., Ampiauw, R. E., & Lee, W. (2021). Adsorptive removal of dyes from wastewater using a metal-organic framework: A review. *Chemosphere*, 284, 131314. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2021.131314>

Vallejo López, A. B., Flores Murillo, C. R., Valdez Aguagallo, F. R., y Ramírez Moran, L. D. (2022). Evolución de la educación en tiempos de COVID-19. *RECIMUNDO*, 6(2), 83-92. [https://doi.org/10.26820/recimundo/6.\(2\).abr.2022.83-92](https://doi.org/10.26820/recimundo/6.(2).abr.2022.83-92)

Valverde A., (2022). Metal-organic frameworks and their composites for water remediation. [Tesis de Licenciatura, Universidad del País Vasco].

Valverde, A., Payno, D., Lezama, L., Laza, J. M., Wuttke, S., y De Luis, R. F. (2022b). Multivariate Functionalization of UiO-66 for Photocatalytic Water Remediation. *Advanced Sustainable Systems*, 6(7), 2200024. <https://doi.org/10.1002/adsu.202200024>

Villegas-Fernández, M. H., Carpio-Granillo, M., Vargas-Hernández, E., Zuno-Cruza, F. J., Sánchez-Cabrera, G. (2021). Una revisión general de las estructuras metal-orgánicas (MOF) dentro de la química inorgánica. *Pädi*, 8(16), 18-29. <https://repository.uaeh.edu.mx/revistas/index.php/icbi/article/download/5775/7442/>

Yaghi, O. M., Li, G., y Li, H. (1995). Selective binding and removal of guests in a microporous metal-organic framework. *Nature*, 378(6558), 703-706. <https://doi.org/10.1038/378703a0>

Zhang, Q., Yang, H., Zhou, T., Chen, X., Li, W., y Pang, H. (2022). Metal-Organic Frameworks and Their Composites for Environmental Applications. *Advanced Science*, 9(32), 2204141. <https://doi.org/10.1002/advs.202204141>

Yuan, Q., & Zhu, G. (2020). A review on metal organic frameworks (MOFs) modified membrane for remediation of water pollution. *Environmental Engineering Research*, 26(3), 190435. <https://doi.org/10.4491/eer.2019.435>

Yuan, S., Qin, J.-S., Lollar, C. T., & Zhou, H.-C. (2018). Stable metal-organic frameworks with group 4 metals: Current status and trends. *ACS Central Science*, 4(4), 440-450. <https://doi.org/10.1021/acscentsci.8b00073>